

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2.174.787**  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).  
(21) N° d'enregistrement national : **72.08540**  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

- (22) Date de dépôt ..... 10 mars 1972, à 16 h 57 mn.  
(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 42 du 19-10-1973.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) C 10 I 10/00//C 10 I 1/00.
- (71) Déposant : Société dite : ETHYL CORPORATION, résidant aux États-Unis d'Amérique.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.
- (54) Nouvelles compositions d'essence et additifs d'entretien destinés à ces compositions.
- (72) Invention de :
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

La présente invention concerne des essences perfectionnées pour moteurs à combustion interne et le fonctionnement de ces moteurs avec ces carburants. L'invention a plus particulièrement trait à des essences perfectionnées qui entretiennent pendant  
5 le fonctionnement du moteur la propreté du dispositif d'admission, ces essences contenant une quantité faible, mais efficace, de l'additif qui est un produit de condensation d'un phénol, de préférence un alkyl-phénol de haut poids moléculaire, d'un aldéhyde et d'une amine portant un groupe  $\text{H-N} <$ . Dans une certaine classe  
10 de formes de réalisation, l'efficacité, notamment en ce qui concerne le nettoyage des soupapes d'admission, est encore améliorée par l'incorporation concomitante dans l'essence d'une petite quantité d'une huile minérale ou d'un oligomère oléfinique.

Le fonctionnement d'un moteur à combustion interne pendant  
15 une période prolongée de temps conduit à la formation de dépôts dans le dispositif d'admission du carburant, par exemple dans le carburateur et autour des soupapes d'admission. Ces dépôts compromettent le fonctionnement efficace du moteur et peuvent réduire le kilométrage et accroître l'émission des gaz d'échappement.  
20 Dans le passé, la propreté du dispositif d'admission a été améliorée par l'utilisation d'essence contenant des imidazoles et des hydrocarbylamines.

Conformément à la présente invention, une essence est formulée avec une quantité secondaire d'un additif détergent qui est  
25 le produit de réaction :

(A) d'un phénol ou d'un alkyl-phénol,

(B) d'un aldéhyde de formule



(dans laquelle  $\text{R}^1$  est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle) et

(C) d'une amine portant au moins un groupe  $\text{H-N} <$ .

Les proportions molaires de ces composés A:B:C pour la préparation  
35 du produit de réaction de condensation peuvent être de 1:1 à 5 : 0,5 à 5.

L'efficacité de ces additifs pour entretenir la propreté du dispositif d'admission est surprenante du fait que, dans le passé, ces compositions ont été considérées comme ayant un poids moléculaire trop élevé pour être admises de façon satisfaisante et on n'a pu les utiliser que comme agents de dispersion de la boue dans des huiles lubrifiantes (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 368 972 et N° 3 413 347).

Les détergents définis ci-dessus se sont montrés efficaces à de très faibles concentrations dans des essences. Ainsi, un détergent peut être utilisé à des concentrations d'environ 2,5 à 2000 ppm (parties par million en poids), la gamme préférée étant d'environ 3 à 1000 ppm, mieux encore de 6 à 100 ppm ; la gamme à laquelle on attribue la plus grande préférence va d'environ 12 à 50 ppm.

L'additif détergent est associé avec l'un quelconque de la plupart des types d'essences du commerce, à savoir des carburants hydrocarbonés liquides ayant une gamme d'ébullition d'environ 27 à 221°C. Comme cela est connu, ces combustibles sont des mélanges d'hydrocarbures de type aromatique, oléfinique et saturé. Des essences préférées sont celles qui ont un indice d'octane théorique d'au moins 85 et, de préférence, égal ou supérieur à 90. Des essences pour lesquelles l'additif est très désirable comprennent celles qui renferment 10 à 60 % en volume d'hydrocarbures aromatiques, 0 à 30 % d'hydrocarbures oléfiniques et 40 à 80 % d'hydrocarbures saturés. Sur le tableau I suivant, on indique les compositions d'exemples particuliers de carburants de base qui conviennent pour la présente invention.

Le carburant ne contient avantageusement pas plus d'environ 0,1 % en poids de soufre, notamment pas plus d'environ 0,02 % en poids, parce que les composants sulfurés sont indésirables du fait qu'ils s'intègrent au brouillard de fumée et à d'autres formes de pollution atmosphérique.

TABLEAU I

Mélanges hydrocarbonés constituant des formes préférées de carburants de base

5	<u>Carburant</u>	<u>Pourcentage en volume</u>		
		<u>Hydrocarbures aromatiques</u>	<u>Hydrocarbures oléfiniques</u>	<u>Hydrocarbures saturés</u>
	A	35,0	2,0	63,0
	B	40,0	1,5	58,5
	C	40,0	2,0	58,0
10	D	33,5	1,0	65,5
	E	36,5	2,5	61,0
	F	43,5	1,5	55,0
	G	49,5	2,5	48,0

Pour la préparation des produits de condensation, les  
15 corps réactionnels aldéhydiques préférés sont représentés par le formaldéhyde que l'on peut utiliser sous une forme monomère ou polymère, par exemple de paraformaldéhyde.

Le corps réactionnel phénolique de préparation du produit de condensation est de préférence un alkyl-phénol dans lequel  
20 le radical alkylique a un poids moléculaire moyen d'environ 400 à 1500. Dans un alkyl-phénol réactionnel que l'on préfère d'avantage, le radical alkyle a un poids moléculaire moyen d'environ 800 à 1300, et dans les alkylphénols auxquels on attribue la plus grande préférence, le radical alkyle a un poids moléculaire  
25 moyen d'environ 900 à 1100.

Les alkyl-phénols préférés peuvent être aisément préparés au moyen de procédés connus. Un procédé bien établi est l'alkylation du phénol catalysé par un acide, dans lequel on peut  
30 utiliser une petite quantité d'un catalyseur acide, tel que l'acide sulfurique ou phosphorique. A titre de variante, on ajoute au phénol un acide de Lewis tel qu'un complexe d'éther ou de phénol du trifluorure de bore ou  $AlCl_3-HSO_4$ , puis on ajoute l'oléfine au phénol à des températures comprises dans la  
gamme d'environ 0 à 200°C. Une gamme préférée de températures  
35 pour cette alkylation va d'environ 25 à 150°C, et la gamme à laquelle on attribue la plus grande préférence va d'environ 50

à 100°C. L'alkylation est facile à conduire aux pressions atmosphériques, mais si on utilise des températures élevées, l'alkylation peut être conduite à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, pouvant aller jusqu'à des pressions manométriques d'environ 70 bars.

L'alkylation de phénols donne un mélange de mono-, di- et tri-alkyl-phénols. Bien que les corps réactionnels préférés soient les phénols monoalkylés, le mélange d'alkylation peut être utilisé sans élimination des produits supérieurs d'alkylation. Le mélange formé par alkylation de phénol avec une oléfine, en présence d'un catalyseur acide, peut être simplement lavé à l'eau pour éliminer le phénol non alkylé et le catalyseur acide, puis utilisé dans la réaction de condensation sans élimination des produits di- et tri-alkylés du phénol. Le phénol di-alkylé participe à la réaction de condensation et donne des détergents intéressants pour l'essence. Un autre procédé d'élimination du phénol n'ayant pas réagi consiste à le chasser par distillation, de préférence par distillation à la vapeur ou sous vide, après élimination par lavage du catalyseur d'alkylation. La quantité de phénols di-alkylés et tri-alkylés peut être maintenue à un minimum par réduction de la quantité d'oléfine réactionnelle ajoutée au phénol. On obtient des résultats convenables lorsque le rapport de l'oléfine au phénol est d'environ 0,25 mole d'oléfine par mole de phénol à 1,0 mole d'oléfine par mole de phénol. On préfère un rapport d'environ 0,33 à 0,9 et on attribue la plus grande préférence à un rapport d'environ 0,5 à 0,67 mole d'oléfine par mole de phénol.

Le corps réactionnel oléfinique utilisé pour alkyler le phénol est de préférence une monooléfine ayant un poids moléculaire moyen d'environ 400 à 1500. Les oléfines préférées sont celles qui sont formées par polymérisation d'oléfines de bas poids moléculaire contenant environ 2 à 10 atomes de carbone, telles que l'éthylène, le propylène, le butylène, le pentène et le décène. Elles donnent des phénols à substituants polyalkyléniques. Il est très préférable d'utiliser une oléfine obtenue par polymérisation de propylène ou de butène pour former un mélange de polypropylènes ou de polybutènes ayant un poids

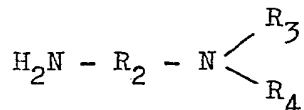
moléculaire moyen d'environ 900 à 1100. Ceux-ci donnent les phénols très préférables à substituants polypropylène et polybutène.

Les amines réactionnelles que l'on utilise sont celles  
5 qui portent au moins un atome d'hydrogène actif lié à un atome d'azote d'amine, en sorte qu'elles peuvent prendre part à une condensation du type de Mannich. Ainsi, les amines primaires et secondaires conviennent. Des exemples de ces amines comprennent la méthylamine, la diméthylamine et de nombreuses autres  
10 amines évidentes pour un chimiste.

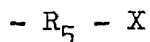
Une autre classe d'aminos réactionnelles convenables comprend les composés substitués sur l'atome d'azote, tels que les N-alkyl-imidazolines et pyrimidines. Il convient d'utiliser des amines aromatiques qui portent un atome réactif d'hydrogène  
15 attaché à l'azote, par exemple l'aniline, les méta- et para-phénylènediamines, etc. Le groupement aminoréactif nécessaire est offert également par des amines hétérocycliques telles que la morpholine, l'indole, etc.

Les diamines du type répondant à la formule :

20



sont convenables. Dans la formule donnée ci-dessus,  $\text{R}_2$  est un radical alkylène divalent et  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  peuvent être des groupes  
25 ou radicaux alkyle de formule :



dans laquelle  $\text{R}_5$  est un radical alkylène divalent et X est ou bien un radical hydroxyle ou bien un radical amine.

Les deux groupes amine de ces composés peuvent être  
30 attachés au même atome de carbone ou à des atomes différents. Ainsi, les N,N-dialkyl-méthylènediamines, les N,N-dialcanol-1,3-éthanediamines, et les N,N-di(aminoalkyl)-2,2-propanediamines sont des exemples de composés dans lesquels les groupes amine sont attachés au même atome de carbone.

Quelques exemples de diamines réactionnelles dans lesquelles les groupes amine sont attachés à des atomes adjacents de carbone du radical alkylène  $R_2$  comprennent les N,N-dialkyl-1,2-éthylènediamines, les N,N-dialcanol-1,2-propanediamines, les  
5 N,N-di(aminoalkyl)-2,3-butanediamines et les N,N-dialkyl-2,3-(4-méthylpentane)diamines.

Certains exemples de diamines réactionnelles dans lesquelles les groupes amine sont attachés à des atomes de carbone portés par le radical alkylène représenté par  $R_2$  qui sont distants l'un de l'autre d'un ou plusieurs atomes intermédiaires  
10 de carbone, comprennent les N,N-dialkyl-1,3-propanediamines, les N,N-dialcanol-1,3-butanediamines, les N,N-di(aminoalkyl)-1,4-butanediamines et les N,N-dialkyl-1,3-hexanediamines.

Les alkylène-polyamines, par exemple l'éthylène-diamine,  
15 la tributyltétramine et d'autres amines de ce type constituent une classe intéressante de corps réactionnels. Le groupe d'alkylène-polyamines auquel on attribue la plus grande préférence est le groupe des éthylène-polyamines.

Les produits de condensation nécessaires comme détergents  
20 sont faciles à préparer par mélange des composés phénoliques, de l'aldéhyde réactionnel et de l'amine réactionnelle, et chauffage du mélange à une température suffisante pour déclencher la réaction. La réaction peut être conduite en l'absence de tout solvant, mais l'utilisation d'un solvant est habituellement préférée. Les solvants préférables sont les solvants non  
25 miscibles à l'eau tels que les alcools insolubles dans l'eau (par exemple l'alcool amylique) et les hydrocarbures. Les solvants non miscibles à l'eau que l'on préfère sont des solvants hydrocarbonés bouillant entre 50 et environ 200°C. Des solvants  
30 très préférables comprennent les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, le xylène, etc. Parmi ces solvants, on préfère particulièrement le toluène. La quantité de solvant que l'on utilise n'est pas déterminante. On obtient des résultats convenables lorsque le solvant constitue 1 à environ 50 %  
35 de la masse en réaction. Une quantité préférable va de 3 à environ 25 % et on préfère notamment une quantité de solvant de 5 à 10 %.

Le rapport des corps réactionnels par mole d'alkyl-phénol peut varier d'environ 1 à 5 moles d'aldéhyde réactionnel et 0,5-5 moles d'amine réactionnelle. On peut utiliser des quantités molaires de l'amine inférieures à l'unité lorsque l'amine contient plus d'un groupe H-N, ce <sup>qui est</sup> le cas des éthylène-polyamines (par exemple la tétraéthylène-pentamine). Un rapport très préférable des corps réactionnels sur la base de 1 mole d'alkyl-phénol va de 2,5 à 4 moles d'aldéhyde et de 1,5 à 2,5 moles d'amine réactionnelle. On préfère notamment une proportion des corps réactionnels d'environ 2 moles d'alkyl-phénol à environ 3 moles d'aldéhyde à environ 2 moles d'amine réactionnelle. Cette proportion donne un produit particulièrement intéressant lorsque l'alkyl-phénol est un phénol à substituant polybutène dans lequel le groupe polybutène a un poids moléculaire d'environ 900 à 1100, l'aldéhyde est le formaldéhyde et l'amine est la N,N-diméthyl-1,3-propanediamine.

La réaction de condensation est conduite par simple chauffage du mélange réactionnel à une température suffisante pour que la réaction ait lieu. La réaction est conduite à des températures comprises dans la gamme d'environ 50 à 200°C. On préfère davantage une gamme de températures d'environ 75 à 175°C. Lorsqu'on utilise un solvant, il est désirable de conduire la réaction à la température de reflux de la masse réactionnelle contenant le solvant. Par exemple, lorsqu'on utilise le toluène comme solvant, la condensation a lieu d'environ 100 à 150°C à mesure que l'eau formée dans la réaction est éliminée. L'eau formée dans la réaction co-distille avec le solvant non miscible à l'eau, ce qui permet son élimination de la zone réactionnelle. Pendant cette portion d'élimination de l'eau de la période réactionnelle, le solvant non miscible à l'eau est recyclé dans la zone réactionnelle après que l'eau en a été séparée.

Le temps nécessaire pour achever la réaction dépend des corps réactionnels utilisés et de la température impliquée. Dans la plupart des conditions, la réaction est terminée au bout d'environ 1 à 8 heures.

Le produit réactionnel est une huile visqueuse qu'on dilue habituellement avec une huile neutre pour faciliter sa manipulation. Un mélange particulièrement intéressant contient environ



deux-tiers du produit de condensation et un tiers d'huile neutre.

Les exemples suivants illustrent la réaction de condensation. Toutes les parties sont exprimées en poids sauf indication contraire.

5

EXEMPLE 1

On charge dans un récipient de réaction équipé d'un agitateur, d'un condenseur et d'un thermomètre, 363 parties de polybutène ayant un poids moléculaire moyen de 1100 et 94 parties de phénol. On ajoute en 3 heures 14,2 parties d'un complexe d'éther du trifluorure de bore en maintenant la température de la réaction entre 50 et 60°C. On agite ensuite le mélange réactionnel à 55-60°C pendant encore 4,5 heures, puis on le transvase dans un second récipient de réaction contenant 750 parties d'eau. On enlève la phase aqueuse et on lave la phase organique quatre fois avec 250 parties d'eau à 60°C, en éliminant la phase aqueuse après chaque lavage. Le produit organique est ensuite dilué avec environ 200 parties de n-hexane et déshydraté sur du sulfate anhydre de sodium. Le produit est/ <sup>ensuite</sup> filtré et l'hexane et les autres corps volatils sont éliminés par distillation sous vide jusqu'à ce que le produit restant soit à une température de 75°C sous un vide de 0,3 mm de mercure. On obtient comme produit réactionnel 368,9 parties d'un alkyl-phénol sous la forme d'une huile visqueuse de couleur ambrée ayant un poids moléculaire moyen de 810.

25

On charge dans un réacteur séparé 267 parties de l'alkyl-phénol préparé comme indiqué ci-dessus, 33,6 parties de N,N-diméthyl-1,3-propanediamine et 330 parties d'isopropanol. Tout en agitant, on ajoute 15,8 parties de paraformaldéhyde à 95 %. On chauffe ensuite le mélange réactionnel au reflux pendant 6,5 heures. Après ce chauffage, on élimine par distillation le solvant et les autres substances volatiles jusqu'à une température de la masse réactionnelle de 115°C sous un vide d'environ 15 mm de mercure. La masse réactionnelle est un liquide visqueux de couleur ambrée doué d'un excellent pouvoir détergent dans les dispositifs d'admission de carburant.

35

EXEMPLE 2

On charge dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un

condenseur et d'un thermomètre, 934 parties d'un polybutène ayant un poids moléculaire moyen d'environ 900, 196 parties de phénol et 22 parties d'un complexe d'éther et de trifluorure de bore contenant 48 % de  $\text{BF}_3$ . On élève la température à 60°C  
5 et on la maintient à cette valeur pendant 3 heures, puis, on ajoute 120 parties d'eau. On injecte ensuite de la vapeur d'eau dans la masse en réaction, ce qui chasse par distillation le phénol non alkylé. On poursuit la distillation à la vapeur jusqu'à ce que le phénol ait été éliminé pratiquement en totalité.  
10 On ajoute ensuite environ 870 parties de toluène et on sépare la phase organique, puis on la déshydrate sur du sulfate anhydre de sodium. On élimine ensuite le toluène par distillation sous vide jusqu'à ce que le phénol alkylé atteigne une température de 145°C à une pression de 0,2 mm de mercure. La détermination de  
15 la teneur en groupes hydroxyle par analyse infrarouge montre que le produit a poids moléculaire moyen de 1060.

Dans un second réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur et d'un thermomètre, on charge 313 parties de l'alkyl-phénol préparé comme indiqué ci-dessus, 30,1 parties de N,N-diméthyl-  
20 1,3-propanediamine, 14 parties de paraformaldéhyde à 95 % et 152 parties de toluène. Tout en agitant, on porte progressivement la température de la réaction à 145° en une période de 2,5 heures. L'eau est séparée du toluène qui est chassé par distillation et le distillat de toluène est renvoyé dans la zone de réaction. La  
25 substance volatile contenue dans le produit réactionnel est ensuite éliminée par maintien du produit à environ 140-145°C, cependant que la pression du système réactionnel est réduite à environ 12 mm de mercure. Les matières volatiles qui sont chassées par distillation pendant cette période de temps sont condensées et  
30 retirées de la masse en réaction, ce qui donne 352 parties du produit de condensation sous la forme d'une huile visqueuse.

#### EXEMPLE 3

On charge dans un réacteur équipé comme dans l'exemple 1, 260 parties d'alcool isopropylique, 266 parties (0,33 mole) de  
35 l'alkyl-phénol préparé comme décrit dans l'exemple 1 et 45 parties (0,33 mole) de N,N-di(2-hydroxyéthyl)-1,3-propanediamine. Tout en agitant, on ajoute 15,8/<sup>parties</sup>(0,5 mole) de paraformaldéhyde à 95 %.

On agite le mélange réactionnel au reflux pendant 6,5 heures, puis on élimine par distillation le solvant et les matières volatiles jusqu'à une température du liquide de 115°C sous pression de 15 mm de mercure, ce qui donne un résidu visqueux soluble dans l'essence.

#### EXEMPLE 4

##### (i) Préparation de phénol alkylé

On charge dans un réacteur 56,0 parties d'un polybutylène du commerce (poids moléculaire moyen d'environ 900), 8,6 parties de phénol préalablement fondu et 20,0 parties de n-heptane. On agite la masse réactionnelle et on la chauffe à 33°C ; ensuite, on ajoute 2,39 parties de complexe de trifluorure de bore et de phénol. La température de la masse réactionnelle s'élève à 49°C et la masse est agitée sous atmosphère d'azote pendant encore 49 minutes à des températures comprises entre 49 et 51°C.

La réaction est arrêtée par addition de 16,5 parties de méthanol, puis 9,38 parties de solution aqueuse ammoniacale dans le réacteur. On interrompt l'agitation et on laisse la masse réactionnelle se séparer en deux phases. La phase inférieure est ensuite soutirée et jetée. La phase de phénol alkylé qui reste dans le réacteur est lavée d'abord avec 16,68 parties d'eau, puis une seconde fois avec 16,5 parties de méthanol et 12,5 parties d'eau.

##### (ii) Préparation d'un produit de condensation de phénol/CH<sub>2</sub>O/amine

On ajoute au phénol alkylé lavé obtenu en (i) 6,44 parties de N,N-diméthyl-1,3-propane-diamine et 3,03 parties de paraformaldéhyde à 91 %. On chauffe le mélange réactionnel à 35-37°C et on l'agite à cette température pendant 35 minutes. On chauffe ensuite le mélange réactionnel sous agitation à 129°C et on le maintient à une température de 129 à 131°C pendant deux heures. Pendant cette période de chauffage, l'eau et de l'heptane sont éliminés par distillation. On prélève à ce stade un échantillon du produit réactionnel qu'on appelle produit A de l'exemple 4.

On ajoute 10 parties de n-heptane au mélange réactionnel et on laisse le mélange résultant refroidir à peu près à la température ambiante. On chauffe ensuite ce mélange réactionnel à 193-202°C et on le maintient sous agitation à cette température pendant 3 heures et 15 minutes. On chasse le solvant sous vide pendant la dernière portion de cette période de chauffage de

3 heures. On laisse ensuite refroidir le mélange réactionnel à 114°C et on ajoute alors 33,8 parties de xylène. On agite ce mélange et on le laisse refroidir à peu près à la température ambiante.

- 5 Le produit dilué est ensuite filtré, ce qui donne 88,51 parties d'un produit réactionnel liquide ayant la couleur du miel. Ce produit est appelé produit B de l'exemple 4.

- Le produit A de l'exemple 4 a un poids moléculaire moyen de 1128 et contient 2,44 % d'azote basique. Le produit B de  
10 l'exemple 4 est analysé après élimination du xylène ; ce produit a un poids moléculaire moyen de 1508 et contient 2,02 % (82 % de la théorie) d'azote basique.

- Les détergents produits comme décrit et comme illustré dans ce qui précède constituent des additifs très efficaces que l'on  
15 ajoute à l'essence pour entretenir la propreté, comme indiqué ci-après. On a également constaté que le fait d'ajouter à l'essence, outre l'additif détergent, une petite quantité d'huile minérale est très avantageuse en combinaison, notamment pour améliorer le maintien de la propreté des soupapes d'admission et de leurs tiges.  
20 L'huile ajoutée pour cette classe de formes de réalisation peut être incorporée dans des proportions d'environ 0,05 à environ 0,5 % en volume sur la base des essences finales. Les huiles préférables sont des huiles naphthéniques, mais ceci n'est pas absolument essentiel. Les huiles minérales utilisées ont une vis-  
25 cosité Saybolt à 38°C d'environ 70 à 2000 secondes universelles.

- Dans une autre classe de formes préférées de réalisation, on utilise un oligomère oléfinique synthétique à la place ou en plus de l'huile minérale utilisée comme adjuvant. Ces substances sont préparées par polymérisation d'hydrocarbures monooléfiniques  
30 aliphatiques, tels que l'éthylène, le propylène, le décène-1, etc., ou de mélanges d'hydrocarbures, comme indiqué ci-après. L'oligomère peut être préparé sous l'action de catalyseurs tels que des composés <sup>du</sup> type acide de Lewis, par exemple le chlorure d'aluminium ou le trichlorure de bore, de même que les catalyseurs du  
35 type de métaux alkyle tels que le triéthyl-aluminium, le chlorure de diéthyl-aluminium, le sesquichlorure de méthyl-aluminium, et le diéthyl-zinc. Le catalyseur peut être utilisé seul ou en

combinaison. Ainsi, on peut prévoir un sel métallique modificateur tel que le/titane ou l'iodure de cobalt en plus du métal alkyle utilisé comme catalyseur.

Les produits de la polymérisation sont avantageusement  
5 des oligomères normalement liquides qui ont un poids moléculaire moyen d'environ 300 à 2000, notamment de 350 à 1500. On peut obtenir des formes très avantageuses des oligomères de ce type par polymérisation de mélanges d'oléfines. Un mélange de ce type  
10 de carbone, de préférence environ 12 à 32 atomes de carbone et consistant principalement en alpha-oléfines. Ces mélanges peuvent être polymérisés entre 20 et 120°C, de préférence entre 40°C et environ 110°C. Un halogénure d'aluminium est de préférence  
15 d'alkyle inférieur.

Des mélanges d'oléfines du type indiqué ci-dessus peuvent être obtenus par des procédés connus. Par exemple, on peut les obtenir par craquage de paraffines de la gamme des cires, ou par polymérisation de monooléfines de bas poids moléculaire telles que  
20 l'éthylène. Ces préparations donnent naturellement des mélanges de monooléfines, c'est-à-dire des monooléfines mixtes en ce qui concerne le nombre d'atomes de carbone du composé, et elles peuvent contenir des vinylidènes, des composants oléfiniques internes de même que des composés paraffiniques dans la gamme indiquée de  
25 poids moléculaires. Le tableau II suivant donne des exemples de compositions de mélanges oléfiniques du type " $C_{12+}$ ", à savoir des mélanges contenant principalement des oléfines dans la gamme de poids moléculaires de  $C_{12}$  à  $C_{30}$ .

TABLEAU II

Mélanges de monoléfinés en C<sub>12+</sub>  
% en poids (1)

5	Nombre d'atomes de carbone de l'oléfine	Mélanges de monoléfinés en C <sub>12+</sub> % en poids (1)			
		A	B	C	C' (4)
	C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub>	1,84	1,40	2,01	4,35
	C <sub>12</sub>	20,39	16,72	19,40	13,92
	C <sub>14</sub>	12,15	9,76	12,59	9,91
10	C <sub>16</sub>	10,65	8,28	10,97	9,27
	C <sub>18</sub>	6,29	6,34	8,88	9,51
	C <sub>20</sub>	4,35	4,43	5,15	6,04
	C <sub>22</sub>	3,25	5,59	6,63	7,51
	C <sub>24</sub>	4,38	7,50	7,70	8,21
15	C <sub>26</sub>	3,51	6,41	4,78	5,80
	C <sub>28</sub>	2,07	3,69	2,40	3,00
	C <sub>30</sub>	1,33	1,25	0,90	0,61
	C <sub>32</sub>	--	0,38	0,17	--
	C <sub>34</sub>	--	0,08	--	--
20	Oléfines totales	70,21 %	72 %	81,58 %	78,13 %
	Paraffines totales	18,30 %	28 %	18,42 %	21,87 %
	Autres sous-produits	11,49 <sup>(2)</sup>	--	--	--
	Configuration des oléfinés				
25	Distribution % (3)				
	α	69,7 %	60,6 %	--	60,1 %
	Interne	30,3 %	39,3 %	--	39,9 %

(1) Analyse par chromatographie en phase vapeur

(2) Valeur estimée

30 (3) Analyse par résonance magnétique nucléaire

(4) Pour ce mélange, l'analyse par chromatographie en phase  
vapeur est ramenée à un taux de récupération de 91,11 %.  
Le mélange contient aussi des sous-produits d'alcools.

Un autre groupe de mélanges oléfiniques intéressant est iden-  
35 tifié comme consistant en mélanges d'oléfinés en C<sub>14+</sub> et des  
compositions typiques de ces courants sont indiquées sur le tableau  
III suivant.

TABLEAU III  
Mélanges de monooléfines en C<sub>14+</sub>

Nombre d'atomes de carbone des oléfines		<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
5	C <sub>12</sub>	0,1	0,3	3
	C <sub>14</sub>	10,4	26,5	25
	C <sub>16</sub>	23,3	58,0	30
	C <sub>18</sub>	18,3	12,9	15
10	C <sub>20</sub>	8,5	--	8
	C <sub>22</sub>	8,6	--	6
	C <sub>24</sub>	11,4	--	5
	C <sub>26</sub>	9,9	--	3
	C <sub>28</sub>	5,7	--	2
15	C <sub>30</sub>	2,8	--	2
	C <sub>32</sub>	1,0	--	1
<u>Configuration des oléfines</u>				
20	α (Vinyle	31,6 %	--	--
	(Vinylidène	29,7 %	50 %	50 %
	Interne	22,8 %	--	--
	Composants non- oléfiniques(1)	15,9 %	2,3 %	12 %

(1) Paraffines et alcanols formés comme sous-produits.

- 25 Un autre mélange de monooléfines que l'on préfère davantage et qui convient pour l'oligomérisation contient principalement des α-monooléfines renfermant un nombre pair d'atomes de carbone allant de C<sub>18</sub> à C<sub>28+</sub>. Là encore, de petites quantités d'oléfine en dehors de cette gamme, de même que des sous-produits,
- 30 peuvent être présents. Ces mélanges monooléfiniques préférés seront appelés dans le présent mémoire monooléfines en C<sub>18+</sub> ou mélanges de monooléfines en C<sub>18+</sub>. Une gamme générale de compositions de ces monooléfines en C<sub>18+</sub> est indiquée sur le tableau IV suivant.

TABLEAU IVGamme de compositions des monooléfines en C<sub>18+</sub>

5	Nombre d'atomes de carbone des oléfines	% en poids (1)
	C <sub>16</sub> - (2)	0-6
	C <sub>18</sub>	0,5-22
	C <sub>20</sub>	32-55
	C <sub>22</sub>	18-39
10	C <sub>24</sub>	6-16
	C <sub>26</sub>	0,5-8
	C <sub>28+</sub> (3)	0-10
	Paraffines	0-10
15	<u>Configuration des oléfines, Distribution % (4)</u>	
	α (Vinyle	30-55
	α (Vinylidène	0-55
	Interne	10-70

(1) Analyse par chromatographie en phase vapeur.;

20 (2) C<sub>16</sub>- comprend des oléfines ayant 16 ou moins de 16 atomes de carbone ; il n'y a essentiellement pas d'oléfines au-dessous d'environ C<sub>12</sub>.

(3) C<sub>28+</sub> désigne les oléfines en C<sub>28</sub> et supérieures.

(4) Analyse par résonance magnétique nucléaire.

25 Des exemples particuliers de compositions de monooléfines en C<sub>18+</sub> sont indiqués sur le tableau V ci-après.



TABLEAU V

Mélanges de monooléfines en C<sub>18+</sub>  
% en poids (1)

5	Nombre d'atomes de carbone des oléfines								
		G	H	I	J	K	L	M	N
	C <sub>16</sub>	--	--	0,17	0,08	0,08	0,41	3,0	11
	C <sub>18</sub>	5,06	0,50	9,50	6,19	4,34	10,83	16,7	63
10	C <sub>20</sub>	50,12	42,66	47,69	45,79	49,31	41,06	33,2	20
	C <sub>22</sub>	28,55	37,10	26,85	29,58	30,31	24,42	19,6	6
	C <sub>24</sub>	11,33	14,38	11,19	13,56	11,75	11,56	13,2	--
	C <sub>26</sub>	4,22	0,80	13,54	4,13	2,97	4,16	6,3	--
	C <sub>28</sub>	0,72	--	0,87	0,66	0,91	0,94	7,9	--
15	C <sub>30</sub>	--	--	0,19	0,01	0,28	--	--	--
	C <sub>32</sub>	--	--	--	--	0,05	--	--	--
	Paraffine	--	--	--	--	--	5,07	3,8	--

Configuration des oléfines, distribution % (2)

20	α (Vinylo	50,8	--	54,0	43,3	37,7	47,4	32,2	45(3)
	α (Vinylidène	35,5	--	34,0	41,5	46,7	32,2	37,3	45(3)
	Interne	13,8	--	12,0	15,4	15,6	20,4	30,4	10(3)

(1) Analyse par chromatographie en phase vapeur

(2) Analyse par résonance magnétique nucléaire

(3) Valeurs estimées

- 25 Les mélanges monooléfiniques que l'on préfère peuvent aussi être traités avec un catalyseur d'isomérisation avant d'être polymérisés. L'isomérisation effectuée dans ce cas est principalement une isomérisation en oléfines internes d'α-oléfines du type vinylidène. Ainsi, par exemple, lorsqu'on isomérisé un mélange préféré
- 30 d'oléfines en C<sub>12+</sub> contenant 30 % d'α-oléfines vinyliques, 40 % d'α-oléfines du type vinylidène et 30 % d'oléfines internes en utilisant un catalyseur convenable tel que le gel de silice, l'alumine active etc., l'oléfine en C<sub>12+</sub> isomérisée contient 30 % d'α-oléfines vinyliques, moins de 40 % d'α-oléfines du type vinylidène et 30 % (+) d'oléfines internes, le "+" indiquant la quantité d'oléfine du type vinylidène isomérisée en oléfine interne.

Selon l'isomérisation de l'oléfine de type vinylidène, le mélange résultant de monooléfines isomérisées peut contenir (a) une quantité prédominante d' $\alpha$ -oléfines, (b) une quantité prédominante d'oléfines internes ou (c) une quantité égale d' $\alpha$ -oléfines et  
5 d'oléfines internes. En tout cas, ces mélanges oléfiniques isomérisés, contenant au moins 30 % d' $\alpha$ -monooléfines sont également intéressants pour préparer des hydrocarbures oléfiniques de la présente invention.

Les exemples suivants illustrent la préparation d'hydrocar-  
10 bures oléfiniques normalement liquides préférés, ayant un poids moléculaire de 350 à 1500, par polymérisation (Friedel-Crafts) de mélanges d' $\alpha$ -monooléfines du type défini ci-dessus. Toutes les parties sont exprimées en poids, sauf indication contraire. Le poids moléculaire des hydrocarbures oléfiniques obtenus comme  
15 produits a été déterminé par osmométrie en phase vapeur.

#### EXEMPLE 5

On charge dans un récipient 383 parties d'un mélange de monooléfines en  $C_{18+}$ . On ajoute progressivement à ce mélange d'olé-  
fines, en 25 minutes, 20 parties de chlorure d'aluminium, on  
20 refroidit le récipient pendant l'addition du chlorure d'alumi-  
nium pour maintenir la température du mélange réactionnel à une valeur inférieure à 50°C environ. Lorsque l'addition du chlorure d'aluminium est terminée, on chauffe le mélange sous agitation à 95°C pendant 2 heures. Ensuite, on ajoute 100 parties d'une solu-  
25 tion à 10 % de gaz chlorhydrique pour désactiver le catalyseur. On dilue ensuite le mélange réactionnel avec de l'hexane (pour en faciliter la manipulation) et on le lave avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage soit exempte d'acide. Le mélange réactionnel est ensuite filtré sur "Celite". Le filtrat est débarrassé de  
30 l'eau et du solvant sous vide, au bain-marie bouillant. Le produit obtenu consisté en 320 parties d'un liquide clair légèrement visqueux de couleur jaune. Le spectre infrarouge de ce produit indique qu'il s'agit d'un hydrocarbure polymérisé. Son poids moléculaire est égal à 818.

35

#### EXEMPLE 6

On purge un récipient à l'azote, puis on y charge 454 parties d'un mélange de monooléfines en  $C_{12+}$ . On refroidit le mélange

d'oléfinés à 15°C ; on ajoute/à ce mélange oléfinique, en 3-4 minutes, 15 parties de chlorure d'aluminium. On chauffe ensuite le mélange sous agitation à 70°C pendant 2 heures. On désactive ensuite le catalyseur par addition au mélange d'environ 150 parties d'une solution à 10 % de gaz chlorhydrique. On ajoute environ 350 parties d'hexane (pour faciliter la manipulation), et on lave le mélange dilué avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage soit exempte d'acide. On filtre ensuite le mélange réactionnel sur "Celite". On débarrasse le filtrat de l'eau et du solvant sous vide au bain-marie bouillant. Le produit obtenu consiste en 308 parties d'un liquide clair très fluide de couleur jaune. Son poids moléculaire est d'environ 368.

#### EXEMPLE 7

On charge dans un récipient 589 parties d'un mélange de monooléfines en C<sub>12+</sub> et on ajoute en 6 minutes 16,8 parties de chlorure d'aluminium. On chauffe ensuite le mélange sous agitation à 110°C pendant 3 heures, on le refroidit, on le dilue avec de l'hexane, puis on le traite avec environ 200 parties d'une solution à 10 % de gaz chlorhydrique. On lave ensuite le mélange réactionnel avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage soit exempte d'acide, puis on le filtre. On débarrasse le filtrat de l'eau et du solvant sous vide pour obtenir 509 parties d'un produit liquide clair de couleur jaune. Le poids moléculaire de ce produit est égal à 378.

On obtient une réaction similaire lorsqu'on utilise un mélange de monooléfines en C<sub>14+</sub> à la place du mélange en C<sub>12+</sub> de l'exemple 7.

#### EXEMPLE 8

On charge un mélange de 400 parties de monooléfines en C<sub>12+</sub> et 400 parties de monooléfines en C<sub>18+</sub> dans un ballon qu'on refroidit à 20°C. On traite ce mélange de monooléfines avec 40 parties de chlorure d'aluminium que l'on ajoute progressivement en 72 minutes. Pendant l'addition du chlorure d'aluminium, on maintient la température à 21°C. On poursuit la réaction sous agitation à 22-30°C pendant 4 heures. On dilue ensuite le mélange réactionnel avec environ 175 parties d'hexane, puis on le traite avec environ 200 parties d'une solution à 10 % de gaz chlorhydrique.

On lave ensuite le mélange avec de l'eau jusqu'à ce qu'il soit débarrassé de l'acide. On le filtre sur "Celite" et on débarrasse le filtrat du solvant et de l'eau, sous vide. On obtient 696 parties d'un liquide clair de couleur jaune ayant un poids moléculaire de 623.

#### EXEMPLE 9

On charge dans un récipient 600 parties d'un mélange de monooléfines en  $C_{12+}$ . On ajoute progressivement en 35 minutes à ce mélange d'oléfines, 17,1 parties de chlorure d'aluminium. Pendant l'addition, la température est comprise entre 20 et 23°C. On poursuit la réaction sous agitation à 23°C pendant 3,75 heures. On dilue ensuite le mélange avec environ 175 parties d'hexane et on le traite avec environ 250 parties d'une solution à 10 % de gaz chlorhydrique. On lave ensuite le mélange avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il soit débarrassé de l'acide, puis on le filtre sur "Celite". On purifie le filtrat sous vide pour obtenir 519 parties d'un produit liquide clair de couleur jaune ayant un poids moléculaire égal à 366.

Dans un autre essai, on polymérise 877 parties d'un mélange de monooléfines à prédominance de la configuration  $\alpha$  dans la gamme de  $C_{18}$  à  $C_{28}$  en utilisant 75 parties de chlorure d'aluminium à 70°C pendant 2 heures, pour obtenir un additif hydrocarboné oléfinique intéressant.

On obtient des résultats analogues dans l'exemple 9 lorsqu'on utilise comme catalyseur 12 parties de chlorure d'aluminium ou 12 parties de bromure d'aluminium ; ou bien, lorsqu'on isomérisé le mélange de monooléfines en  $C_{12+}$  par mise en contact de ce mélange avec du gel de silice pendant une courte période de temps.

Des essais ont été effectués pour démontrer les propriétés détergentes des compositions de carburant de l'invention. Ces essais montrent que les carburants sont efficaces non seulement pour le maintien de la propreté de carburateurs, mais aussi pour éliminer les dépôts formés dans les soupapes d'admission. A ce propos, une particularité importante réside dans le fait que les additifs empêchent non seulement la formation de dépôts dans des dispositifs propres, mais élimine réellement les dépôts déjà

présents dans des dispositifs d'admission qui sont encrassés. Ce dernier effet est particulièrement important, parce que les carburants peuvent être utilisés de façon bénéfique dans des moteurs de véhicules automobiles qui ont déjà accumulé des dépôts, et ces dépôts sont donc éliminés, ce qui se traduit par un fonctionnement plus efficace du moteur et par une meilleure durabilité.

En outre, une utilisation des compositions d'essences de la présente invention exerce aussi un effet bénéfique sur le carter du moteur.

10                    Essai de détergence d'un carburateur

Le carburateur d'un moteur classique à six cylindres est équipé d'un manchon interne de papillon fendu et amovible; ce manchon est préalablement taré. On fait ensuite fonctionner le moteur suivant un cycle ralenti (5 minutes)/ouverture partielle (70 secondes) répété pendant une période totale de 2 heures. Les gaz de combustion sont recyclés dans le carburateur. Après cet essai, on retire le manchon et on le pèse. Les résultats sont exprimés par le pourcentage de réduction de la formation de dépôts, comparativement au dépôt qui s'est accumulé pendant le fonctionnement du moteur pendant la même période de temps, mais sans l'additif d'essai.

Les résultats de l'essai de détergence du carburateur en présence du détergent de l'exemple 2 sont donnés sur le tableau suivant :

25	<u>Concentration (1)</u>	<u>Réduction du dépôt, %</u>
	30 ppm	54
	63 ppm	73

(1) Concentré d'additif contenant le produit de l'exemple 2 et une huile hydrocarbonée de viscosité Saybolt égale à 75 secondes universelles dans un rapport en poids d'environ 2:1.

Comme le montrent ces résultats, l'utilisation du détergent de l'exemple 2 donne une réduction de 54 % de la formation de dépôts dans le carburateur lorsqu'on utilise une concentration de 30 ppm seulement. Pour une concentration de 63 ppm, on observe une réduction de 73 %.

Les adjuvants du type d'huiles minérales et de polyoléfinés définis ci-dessus, que l'on peut utiliser en association avec

les détergents de la présente invention, agissent principalement dans la zone du collecteur et des soupapes d'admission. L'utilisation de ces substances seules peut accroître légèrement la formation de dépôts dans le carburateur. Toutefois, lorsqu'on les  
5 utilise en association avec les détergents de l'invention, la propreté du carburateur est maintenue, comme l'indiquent les résultats suivants, en utilisant l'essai précédent de détergence du carburateur, dans lequel le carburant contient un adjuvant d'une certaine quantité d'une polyoléfine préparée comme décrit  
10 dans l'exemple 6, à la différence que son poids moléculaire est égal à 495. Dans le premier essai, la polyoléfine est utilisée seule et/le second essai, elle est utilisée en association avec le détergent de l'exemple 2 (contenant environ 33 % en poids d'une huile hydrocarbonée de viscosité Saybolt égale à 75 secondes  
15 universelles.

	<u>Additif</u>	<u>Réduction des dépôts, %</u>
	polyoléfine (2000 ppm) seule	gain de 11,5 %
20	polyoléfine (2000 ppm) plus détergent de l'exemple 2 (63 ppm)	73 %

Comme l'indiquent les résultats donnés ci-dessus, bien que la polyoléfine seule entraîne une légère augmentation de la formation de dépôts dans le carburateur, cette augmentation est aisément compensée par la présence du détergent de l'exemple 2.  
25 En fait, le pourcentage de réduction des dépôts pour une concentration de 63 ppm est de 73 %, ce qui est aussi bien que le résultat que l'on obtient avec la même quantité du même détergent en l'absence de la polyoléfine.

Les résultats de l'essai de détergence d'un carburateur  
30 en présence des détergents de l'exemple 4, seuls ou en association avec, comme adjuvant, une certaine quantité d'une polyoléfine (ayant un poids moléculaire moyen de 470) préparée en utilisant à peu près le même mode opératoire que dans l'exemple 6 sont donnés sur le tableau suivant.

	N° de l'essai	Additif	Concentration (ppm)	Réduction des dépôts
	1	Exemple 4-A (1)	27	62 % (2)
5	2	Exemple 4-B	21	55 % (2)
	3	Exemple 4-B	10	55 % (2)
	4	Exemple 4-B + polyoléfine	20 400	59 %
10	5	Exemple 4-B + polyoléfine	50 400	52 %
	6	Exemple 4-B + polyoléfine	10 400	51 % (2)

(1) Dilué avec du xylène (2 parties du produit A de l'exemple 4 pour environ 1 partie de xylène)

15 (2) Moyenne de deux essais

Ces résultats démontrent clairement l'efficacité des additifs détergents de l'invention à diverses concentrations en tant que détergents pour carburateurs, seuls ou en association avec un adjuvant.

20

#### Essai de nettoyage d'une soupape d'admission

On fait fonctionner un moteur classique à 6 cylindres pour véhicule automobile pendant 30 heures, suivant un cycle connu pour provoquer la formation d'un dépôt abondant sur les soupapes d'admission. Le cycle consiste à faire fonctionner le moteur pendant 150 secondes à 2000 tr/mn, puis 40 secondes à 500 tr/mn. Le carburant est une essence du commerce comprenant environ 0,8 g de plomb par litre, introduit sous la forme d'un liquide anti-cognement au plomb-tétraéthyle du commerce.

30 Au bout des 30 heures, on retire les soupapes d'admission et on les pèse. On remonte le moteur et on le fait fonctionner pendant encore 30 heures en utilisant le même cycle et le même carburant, à la différence qu'il contient l'additif soumis à l'essai. On retire de nouveau les soupapes et on les

35 pèse. Les résultats sont exprimés par le pourcentage de réduction, sous l'effet de l'additif, des dépôts formés sur les soupapes d'admission.

On obtient les résultats suivants, dans trois essais, lorsqu'on utilise un adjuvant polyoléfinique seul et en association avec un additif de l'invention, comme indiqué.

	<u>Additif</u>	<u>Concentration (ppm)</u>	<u>Nettoyage, %</u>
5	Polyoléfine de l'exemple 6	1000	61
	Polyoléfine de l'exemple 6	1000	
	détergent de l'exemple 2 *	250	73
	Polyoléfine de l'exemple 6	1000	
	détergent de l'exemple 2 *	1000	87
10	* Concentré contenant deux parties de l'additif de l'exemple 2 et une partie d'huile de viscosité Saybolt égale à 75 secondes universelles		

Comme l'indiquent ces résultats, bien que la polyoléfine ait une certaine efficacité pour nettoyer des soupapes d'admission portant un dépôt, son efficacité est notablement augmentée par l'utilisation du détergent de l'invention. Le résultat net est que le détergent de la présente invention offre le moyen non seulement de maintenir un carburateur propre, mais agit également en maintenant propre un dispositif d'admission et, en fait, lorsqu'on l'utilise avec un moteur qui a déjà accumulé des dépôts dans le dispositif d'admission, l'additif permet d'éliminer ces dépôts. Le résultat net est que le dispositif d'admission du carburant est entièrement maintenu beaucoup plus propre, en sorte que le moteur fonctionne plus efficacement.

#### Dépôts dans le carter d'un moteur

L'essai CRC L-43 est une méthode expérimentale portant sur un moteur à un seul cylindre, utilisée pour étudier les propriétés de formation de dépôts à basse température de lubrifiants pour carter de moteur. La méthode d'essai L-43 exige que le moteur fonctionne à vitesse et à charge constantes, mais suivant un cycle de température du réfrigérant. On estime la tendance à la formation de boue et de gomme du lubrifiant par l'observation visuelle de la quantité de dépôts rencontrés sur certaines parties du moteur après une période donnée de fonctionnement de ce dernier. On donne ci-après les résultats de l'essai L-43 montrant l'effet exercé dans le carter



par des vapeurs d'essence contenant l'additif détergent de l'invention.

Evaluation du dépôt, Essai I-43

Concentration de			
5	l'additif B de l'exemple 4		
	dans l'essence	<u>Néant</u>	<u>100 ppm</u>
	<u>Boue</u> (1)		
	Cache-soupapes	5,7	8,0
	Cache-tringle	7,4	8,0
10	Culbuteur	7,0	10,0
	Cylindre inférieur	5,3	10,0
	Cache-engrenages de distribution	<u>6,7</u>	<u>10,0</u>
	Moyenne	6,4	9,2
15	Nombre d'heures pour une évaluation		
	moyenne de 9,5 de la boue	86	116
	<u>Gomme</u> (1)		
	Cache-soupapes	8,5	8,0
	Cache-tringle	8,0	8,0
	Plaque latérale du carter	<u>8,0</u>	<u>9,0</u>
20	Moyenne	8,1	8,3

(1) Estimation après 120 heures de fonctionnement du moteur, d'après la méthode normalisée d'estimation CRC ; 10 = propre

Comme les résultats l'indiquent clairement, l'additif détergent de l'invention réduit également l'accumulation de  
 25 dépôts dans des parties du moteur autres que le dispositif d'admission et le carburateur. Ceci est mis en évidence par la note de réduction attribuée à la boue dans l'essai utilisant l'essence contenant 100 ppm d'additif B de l'exemple 4, et aussi par la plus longue période de temps (116 heures au  
 30 lieu de 86 heures) nécessaire pour que les dépôts se forment dans le moteur. L'additif de l'invention se comporte comme un additif détergent polyvalent.

Les additifs de la présente invention peuvent être ajoutés directement à l'essence, ou bien on peut les ajouter  
 35 sous la forme d'un concentré. Ainsi, une autre forme de réalisation de l'invention réside dans un concentré de détergent pour essence contenant une certaine quantité de détergent de

l'invention comme additif et un diluant. La quantité de détergent dans le concentré peut varier d'environ 0,1 à 90 % en poids. Le diluant a pour rôle de maintenir le concentré sous une forme liquide facilitant sa manipulation et de permettre son introduction en quantités/dosées dans des dispositifs effectuant le mélange avec l'essence. Les diluants préférés sont des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques tels que l'hexane, l'heptane, l'octane, l'éther de pétrole, le kérosène, le benzène, le toluène, le xylène, etc., y compris leurs mélanges.

Ainsi, la quantité de détergent dans le concentré, lorsqu'on utilise un diluant préféré, va de 19 à 90 %, et de préférence de 35 à 75 %. Un diluant que l'on préfère davantage est un hydrocarbure de haut point d'ébullition tel qu'une huile minérale ou un oligomère polyoléfinique. Par rapport au détergent, l'huile minérale ou l'oligomère oléfinique doit entrer dans le mélange concentré en proportions de 9 à 1/9 parties par partie de détergent, de préférence dans un rapport d'environ 2 à 1/3 partie par partie du produit de condensation qui constitue le détergent. L'avantage de l'utilisation de ces hydrocarbures de haut point d'ébullition comme diluants réside dans le fait que lesdits hydrocarbures servent également d'adjuvants du type huile minérale ou polyoléfine décrits ci-dessus. Ainsi, un concentré préféré contient environ 0,1 à 75 % en poids, de préférence 0,2 à 50 % en poids, mieux encore environ 0,3 à 35 % en poids, et notamment environ 1 à 20 % en poids du détergent dans une huile minérale ou un oligomère oléfinique utilisé comme diluant. Lorsque ce concentré est ajouté à l'essence, on obtient un carburant qui maintient la totalité du dispositif d'admission à un haut degré de propreté. On peut aussi utiliser des concentrés contenant une combinaison de ces détergents.

On a obtenu des résultats particulièrement convenables en utilisant comme diluant hydrocarboné dans le concentré l'un des oligomères polyoléfiniques décrits ci-dessus, obtenus par polymérisation d'une oléfine ou d'un mélange d'hydrocarbures oléfiniques contenant environ 12 ou plus de 12 atomes de carbone, de préférence 12 à 32 atomes de carbone, de manière à produire un polymère oléfinique liquide ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 à 1500.

Le concentré détergent peut contenir d'autres additifs normalement utilisés avec l'essence, formant une "combinaison" d'additifs. Par exemple, le concentré peut contenir des anti-oxydants pour essence tels que le 2,6-di-tertio-butylphénol, des mélanges de phénols butylés contenant environ 75 % de 2,6-di-tertio-butylphénol, 15 % de o-tertio-butylphénol, et de la N-isopropylphénylènediamine, des additifs phosphorés tels que le phosphatate de tricrésyle, le phosphate de triméthyle, le phosphate de phényldiméthyle, le phosphate de diméthylphényle, le phosphate de tris( $\beta$ -chloropropyle), etc. ; des activateurs anti-cognements tels que l'acétate tertio-butylque ; des agents dégivrants tels que le méthanol, l'isopropanol, l'<sup>1</sup><sub>n</sub>-butanol, l'isobutanol ; des agents anti-cognements du type tétra-alkyl-plomb tels que le plomb tétra-éthyle, le plomb tétra-méthyle, le plomb tétra-éthyl-tétra-méthyle redistribué, etc. ; des agents d'épuration tels que le dichloréthylène, le dibrométhylène, les dibromobutanes, etc ; d'autres agents anti-cognements tels que le méthyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle, le ferrocène, le méthyl-ferrocène, le cyclopentadiényl-nickel-nitrosyle, la N-méthylaniline, etc. ; des désactivateurs de métaux tels que le N,N'-disalicylidène-1,2-diaminopropane ; des colorants ; des inhibiteurs de corrosion ; etc.

Les concentrés de la présente invention sont aisément préparés par simple mélange des ingrédients jusqu'à ce qu'on obtienne une solution homogène. Le Tableau suivant donne des exemples illustrant la composition de mélanges concentrés.

TABLEAU VI

Mélanges concentrés d'additifs

	<u>N° du mélange</u>	<u>Détergent et quantité (1)</u>	<u>Autres composants et quantités (1)</u>
5	1	Détergent de l'exemple 2, 1000	Huile minérale naphénique, 1000
	2	Détergent de l'exemple 4, Produit B, 10	Mélange d'hydrocarbures aromatiques en C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> , 80
10	3	1 à 10 parties du produit B de l'exemple 4	Produit oligomère de l'exemple 6, 400

(1) Parties en poids.

15 L'essence finale prête à la vente et à l'utilisation est facile à préparer par addition du condensé détergent à une essence de base.

TABLEAU VII

Formulations typiques d'essences finies

	<u>Mélange</u>	<u>Essence de base et quantité, litres</u>	<u>Additifs</u>
20	I	A 37 850	11,25 kg de détergent de l'exemple 2, 45 kg de polyoléfine en C <sub>18</sub> , préparée comme dans l'exemple 9,
25			44,4 kg de plomb tétra-éthyle plus 0,45 kg (théorique) de dichlor-éthylène + 0,22 kg (théorique) de dibromure d'éthylène,
30			7,0 kg de phosphate triméthyl-lique
	II	E 37 850	1,1 kg de détergent de l'exemple 3, 22,5 kg d'huile minérale neutre de viscosité Saybolt à 38°C égale à 100 secondes universelles
35	III	B 37 850	45 kg d'additif ou de mélange concentré n° 2 du Tableau VI, 37,8 kg de plomb tétra-éthyle sous la forme de liquide anti-croquage du commerce et 2,16 kg de phosphate triméthyl-lique
40	IV	F -	5 ppm de produit de l'exemple 2 et 1000 ppm d'une polyoléfine ayant un poids moléculaire moyen égal à 1500.
45			

REVENDICATIONS

1. Procédé pour maintenir propre le dispositif d'admission d'un moteur à essence à combustion interne pendant son fonctionnement, procédé caractérisé par le fait qu'il consiste à ajouter  
5 au carburant un concentré d'additif qui est le produit de réaction :

- (A) d'une mole d'un phénol alkylé dont le groupe alkyle est un radical aliphatique ayant un poids moléculaire d'environ 400 à 1500 ;
- 10 (B) 1 à 5 équivalents molaires d'un aldéhyde qui est le formaldéhyde, <sup>le</sup> paraformaldéhyde ou un aldéhyde alkylique inférieur et
- (C) 0,5 à 5 moles d'une amine portant au moins un groupe de formule :

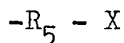


2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'alkylphénol réactionnel est obtenu par alkylation du phénol avec un polypropylène ou un polybutène ayant un poids moléculaire moyen d'environ 900 à 1100.

20 3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en outre par le fait que l'amine réactionnelle est une amine du type représenté par la formule :



dans laquelle  $R_2$  est un radical alkylène divalent, et chacun des symboles  $R_3$  et  $R_4$  désigne un groupe alkyle ou un radical de formule :



30 dans laquelle  $R_5$  est un radical alkylène divalent et X est un radical hydroxyle ou un radical amine.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'alkylphénol est produit par alkylation d'un phénol avec un polybutène ayant un poids moléculaire moyen d'environ 900 à  
35 1100, l'aldéhyde est le paraformaldéhyde et l'amine réactionnelle est la N,N-diméthyl-1,3-propanediamine.

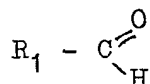
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4,

caractérisé par le fait que le concentré d'additif contient également une huile lubrifiante minérale, un oligomère poly-oléfinique normalement liquide ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 à 2000, ou leurs mélanges, dans des proportions  
 5 de 10 à 99 % du concentré.

6. Carburant hydrocarboné liquide entrant dans la gamme d'ébullition de l'essence et contenant une quantité détergente d'un détergent pour essence, caractérisé par le fait que le détergent est le produit de réaction :

- 10 (A) d'une partie molaire d'un mono- et/ou d'un dialkyl-phénol dont chaque radical alkyle est un radical hydrocarboné aliphatique ayant un poids moléculaire d'environ 400 à 1500 ;  
 (B) <sup>de</sup> 1 à 5 parties molaires d'un aldéhyde répondant à la formule :

15



dans laquelle  $R_1$  est choisi entre l'hydrogène et des radicaux alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , et

- 20 (C) <sup>de</sup> 0,5 à 5 parties molaires d'une amine portant au moins un groupe  $H-N <$ .

7. Composition d'essence suivant la revendication 6, caractérisée en outre par le fait que l'alkyl-phénol est le produit d'alkylation de phénol avec une polyoléfine ayant un poids  
 25 moléculaire de 400 à 1500, l'aldéhyde est le formaldéhyde ou le paraformaldéhyde et l'amine est la N,N-diméthyl-1,3-propanediamine ou la N,N-di(2-hydroxyéthyl)-1,3-propanediamine.

8. Composition d'essence suivant l'une des revendications 6 et 7, caractérisée en outre par le fait qu'elle contient aussi  
 30 environ 0,05 à 0,5 % en volume d'un oligomère polyoléfinique normalement liquide ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 à 2 000.

9. Concentré détergent destiné à être utilisé dans l'essence, caractérisé par le fait qu'il contient 10 à 90 % en  
 35 poids d'un détergent pour essence qui est le produit de réaction :

(A) d'une partie molaire d'un mono- et/ou d'un dialkyl-phénol dont chaque groupe alkyle est un radical hydrocarboné/  
 aliphatique

ayant un poids moléculaire d'environ 400 à 1500;

(B) de 1 à 5 parties molaires d'un aldéhyde de formule :



dans laquelle  $R_1$  est choisi entre l'hydrogène et des radicaux alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , et

(C) de 0,5 à 5 parties d'une amine ayant au moins un groupe  $H-N <$  ;

10 et 10 à 90 parties en poids d'un adjuvant choisi entre l'huile minérale et des oligomères d'hydrocarbures aliphatiques normalement liquides ayant un poids moléculaire d'environ 300 à 2000.

10. Concentré détergent suivant la revendication 9,  
15 caractérisé en outre par le fait que l'alkylphénol est le produit d'alkylation de phénol avec une polyoléfine ayant un poids moléculaire de 400 à 1500, l'aldéhyde est le formaldéhyde ou le paraformaldéhyde, et l'amine est la N,N-diméthyl-1,3-propanediamine ou la N,N-di(2-hydroxyéthyl)-1,3-propanediamine, et l'adjuvant  
20 est un oligomère polymère ayant un poids moléculaire moyen d'environ 350 à 1500, obtenu par oligomérisation d'un mélange de monooléfines aliphatiques ayant environ 12 à 32 atomes de carbone.

